Ueber einige Xanthone und Oxyxanthone

der

Naphtalinreihe.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Paul Bener
aus Odessa, Russland.

Bern
Druck von K. J. Wyss
1892.

Ueber einige Xanthone und Oxyxanthone

der

Naphtalinreihe.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Paul Bener
aus Odessa, Russland.

Bern
Druck von K. J. Wyss
1892.

Seinen theuren Eltern

dankbarst gewidmet

vom

Verfasser.

Die nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor von Kostanecki im chemischen Laboratorium der Universität Bern ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle

Herrn Professor von Kostanecki

für seine freundliche Unterstützung und seinen allzeit bereiten Rath, den er mir zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

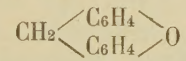
Paul Bener.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548828_0088

Einleitung.

Kolbe und Lautemann hatten zum ersten Male (1860) das Diphenylenketonoxyd beim Behandeln von salicylsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid erhalten und es als lacylsaures Phenyloxyd beschrieben. Diese Bildungsweise wurde genauer durch R. Richter [1]) studirt. Im Jahre 1874 beobachteten dann gleichzeitig Behr und van Dorp [2]) das Auftreten dieses Körpers in geringer Menge beim Erhitzen von Phenol mit Bleioxyd. Wichelhaus und Salzmann [3]) erhielten dasselbe im Jahre 1877 durch Oxydation des aus Euxanthon beim Erhitzen mit Zinkstaub erhaltenen Produktes, von dem später Græbe und Ebard [4]) nachwiesen, dass es mit dem von Merz und Weit [5]) aus Phenol und Chloraluminium erhaltenen Methylendiphenylenoxyd,



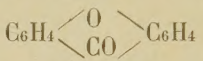
identisch ist. Die erste vortheilhafte Methode zur Gewinnung von Diphenylenketonoxyd wurde gleichzeitig 1883 von G. Goldschmidt [6]) und W. Perkin [7]) aufgefunden. Dieselben erhielten es durch Destillation der Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid. Seifert [8]) stellte das Diphenylenketon-

[1]) Journ. prac. Chem. XXVIII 278.
[2]) Ber. d. deut. chem. Ges. VII 309.
[3]) Ber. d. deut. chem. Ges. X 1400.
[4]) Ber. d. deut. chem. Ges. XV 1200.
[5]) Ber. d. deut. chem. Ges. XIV 192.
[6]) Monatsh. f. Chemie IV 123, 128.
[7]) Ber. d. deut. chem. Ges. XVI 339.
[8]) Journ. prac. Chem. XXXI 478.

oxyd aus Salol durch Destillation dar. Die erfolgreichste Bildung erfolgt nach Græbe [1]) durch Erhitzen von Phenylsalicylsäure mit Schwefelsäure.

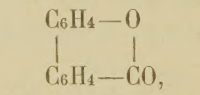
Wegen des Zusammenhanges des Diphenylenketonoxyds mit der Euxanthongruppe bot dasselbe vielen Forschern genügendes Interesse, um weitere Untersuchungen über seine Constitution anzustellen.

Um die Ketonnatur dieser Verbindung nachzuweisen stellte Spiegler [2]) Versuche mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin an. Es gelang ihm jedoch nicht ein Hydrazon oder ein Oxim zu erhalten. Aus diesen Thatsachen schloss Spiegler, dass dem sogenannten Diphenylenketonoxyd nicht die bis dahin geltende Formel,



zukomme, sondern dass dieser Körper vielmehr als Lacton aufzufassen sei.

Er schlug für ihn die Formel

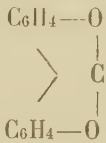


welche auch von V. Meyer befürwortet wurde, vor. Indessen zeigte die weitere Untersuchung des von Græbe und Feer [3]) bei der Kalischmelze aus dem Diphenylenketonoxyd erhaltenen Produktes, dass dasselbe sowohl mit Phenylhydrazin als auch mit Hydroxylamin reagirt. Demnach waren alle Zweifel über die Ketonnatur dieses Derivates aufgehoben; es muss als Dioxybenzophenon aufgefasst werden.

Um nun mit der Thatsache, dass das Diphenylenketonoxyd in Dioxybenzophenon übergeht, die mangelnde Ver-

[1]) Ber. d. deut. chem. Ges. XXI 503.
[2]) Ber. d. deut. chem. Ges. XVII 808.
[3]) Ber. d. deut. chem. Ges. XIX 2609.

bindungsfähigkeit mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin in Einklang zu bringen, zieht Græbe [1]) für das erstere noch die folgende Formel in Betracht:



Er hebt aber selber hervor, dass diese Formel weniger gut den Uebergang in Diphenylenmethanoxyd

erklären würde.

«Im Allgemeinen — sagte er — scheint mir die ältere Formel für das Diphenylenketonoxyd die wahrscheinlichere zu sein, und es läge hier ein interessantes Beispiel über den Einfluss des zweiten Sauerstoffatomes auf den Charakter der Ketongruppe vor».

Die einzige Thatsache, die schwer mit dieser Formel in Einklang zu bringen war, betraf die von R. Richter aufgefundene Bildung des Diphenylenketonoxydes aus orthophenylbenzoesaurem Natron und Phosphoroxychlorid. Da nun diese Angabe von V. Meyer zu Gunsten der Lactonformel angeführt wurde, so unternahm es Græbe, auch diesen letzten Einwand gegen die ältere Formel zu beseitigen.

Seine Versuche ergaben, dass bei dieser Reaction kein Diphenylenketonoxyd, sondern Dioxybenzophenon entsteht [2]).

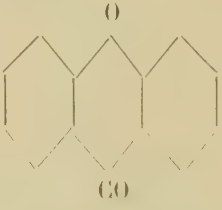
Die Frage nach der Constitution des Diphenylenketonoxyds, der Muttersubstanz der Euxanthongruppe, kann nun

---

[1]) Ber. d. deut. chem. Ges. XIX 2609.

[2]) Ber. d. deut. chem. Ges. XX 2327.

als entschieden betrachtet werden; es kommt diesem Körper folgende Formel



zu [1]).

Gegen dieselbe spricht nur das von Spiegler beobachtete indifferente Verhalten gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin.

Für obige Auffassungen und gegen die Annahme einer lactonartigen Constitution lassen sich hauptsächlich folgende Thatsachen anführen.

I. Die vollkommen glatte Bildung des Diphenylenketonoxyds aus Phenylsalicylsäure, welche der Entstehung des Anthrachinons aus Benzoylbenzoesäure analog ist

$$C_6H_4\begin{cases}OC_6H_5\\COOH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}O\\CO\end{cases}C_6H_4 + H_2O$$

Da dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, so ist sie jedenfalls für die Beurtheilung der Constitution entscheidender, als die folgenden complicirter verlaufenden Entstehungsweisen.

II. Die Bildung von Diphenylenmethanoxyd,

$$C_6H_4\begin{cases}O\\CH_2\end{cases}C_6H_4$$

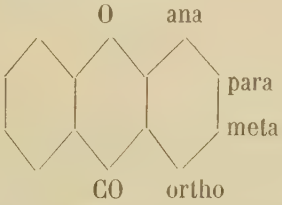
aus Diphenylenketonoxyd beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure oder Zinkstaub.

III. Der Umstand, dass durch Einwirkung von Kali oder Natronhydrat auf Diphenyleketonoxyd keine Oxysäure sondern ein Dioxybenzophenon erhalten wird.

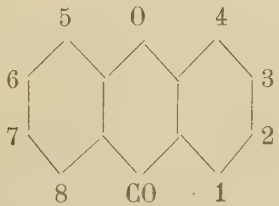
---

[1]) An. 254, 265.

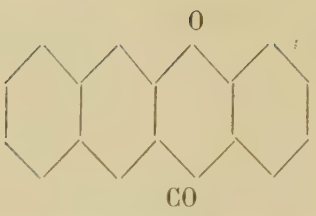
Da sich nun von dem Diphenylenketonoxyd, ähnlich wie vom Anthrachinon, eine grosse Zahl von Derivaten ableitet, so schlug Græbe zur Vereinfachung der Nomenclatur, als Bezeichnung für diesen Körper den Namen *Xanthon* vor. Es leiten sich von dem Xanthon theoretisch verschiedene Monosubstitutionsprodukte ab. Man kann für dieselben, wie bei dem Chinolin die Bezeichnung der Wasserstoffatome als ortho, meta, para und ana benutzen, oder die Stellung durch Zahlen bezeichnen. Es kommt nur darauf an, sich darüber zu verständigen, ob man hierbei von dem Sauerstoff oder von dem Carbonyl an rechnen will. Græbe schlug vor, von dem letzteren auszugehen, entsprechend der folgenden Formel



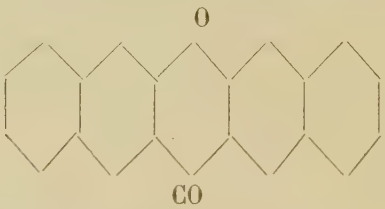
Für die Disubstitutionsprodukte, von denen 16 möglich sind, dürfte es aber am einfachsten sein, die Stellung durch die Zahlen 1 bis 8 auszudrücken und zwar ähnlich wie für das Naphtalin



Dem Xanthon reihen sich ferner complicirtere Xanthone an, die statt eines Benzolkernes einen Naphtalinring enthalten z. B.



Solche Verbindungen schlägt Græbe vor Pheno-Naphtoxanthone zu benennen. Die Bezeichnung Naphtoxanthone will er für die Dinaphtylenketonoxyde z. B.:



einführen.

Die Xanthone der Naphtalinreihe waren bisher nur sehr wenig bekannt. Zwei Pheno-Naphtoxanthone (das α und das β) erhielten Græbe und Feer [1]) aus den Salicylsäure-Naphtyläthern. Salicylsäure-α-Naphtyläther ergab bei der Destillation Pheno-α-Naphtoxanthon:

$$C_6H_4\begin{cases}OC_{10}H_7\ (\alpha)\\COOH\end{cases} =$$

$$= C_6H_4\begin{cases}O\alpha\\CO\end{cases}C_{10}H_6 + H_2O$$

und der Salicylsäure-β-Naphtyläther das Pheno-β-Naphtoxanthon.

Die Naphtoxanthone erhielt schon seit längerer Zeit Bender [2]) aus den Naphtolkohlensäureäthern. Für das von ihm erhaltene α Naphtoxanthon aus dem Aethyl-α-Naphtylcarbonat:

---

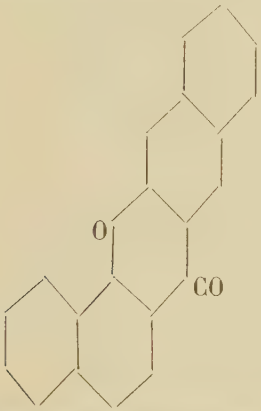
[1]) Ber. d. deut. chem. Ges. XIX 2608.

[2]) Ber. d. deut. chem. Ges. XIX 2266.

$$2\ C_2\ H_5 \qquad O{\cdot}CO_2{\cdot}C_{10}\ H_7 = \qquad \alpha$$

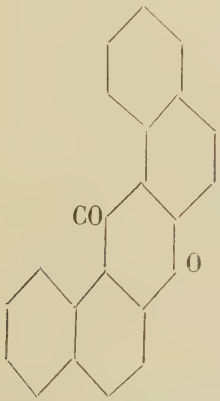
$$= C_{10}\ H_6 \begin{matrix} O \\ CO \end{matrix} C_{10}\ H_6 + 2\ C_2\ H_5\ OH + CO_2$$

kann nur folgende Constitutionsformel in Betracht kommen:



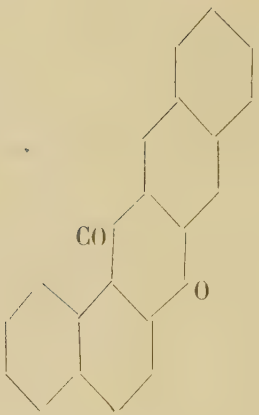
Dem β-Naphtoxanthon, welches er aus dem β-Naphtolkohlensäureäther erhielt, können hingegen drei Formeln entsprechen:

I



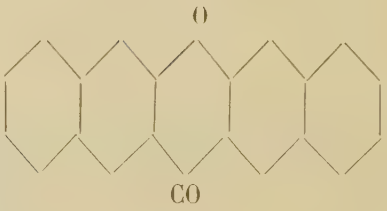
Die Stellung α-α.

II



Die Stellung α-β.

III



Die Stellung β-β.

In der vorliegenden Arbeit, welche sich mit den Xanthonen der Naphtalinreihe beschäftigt, sind nun neue Darstellungsweisen für diese Körper gefunden worden. Ich habe mir nämlich die Frage gestellt, ob die Perkin'sche Darstellungsweise des Xanthons sich nicht auf diese complicirten Xanthone übertragen lässt und ob nicht, wie aus Salicylsäure das Xanthon,

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + \begin{matrix}HO\\HOOC\end{matrix}\rangle C_6H_4 =$$

$$C_6H_4\begin{cases}O\\CO\end{cases}\rangle C_6H_4 + CO_2 + 2H_2O$$

so aus Naphtolcarbonsäuren Naphtoxanthone entstehen können. Diese Vermuthung stützte sich auf die von

Bistrzycki und v. Kostanecki [1]) festgestellte Thatsache, dass durch Condensation der Salicylsäuren, wie auch der Oxysalicylsäuren Xanthone, respective Oxyxanthone erhalten werden können. Wie weiter unten gezeigt werden soll, können in der That die Salicylsäuren der Naphtalinreihe zur Darstellung von Naphtoxanthonen benutzt werden. Die Gewinnung der Pheno-Naphtoxanthone wurde zunächst durch Paarung der Salicylsäure mit den Naphtolcarbonsäuren ausgeführt, da nach dem Befunde von Græbe auch zwei verschiedene Salicylsäuren zu einem Xanthon zusammentreten können.

Alsdann habe ich im Hinblick auf die neuen Arbeiten von v. Kostanecki und Nessler [2]), Versuche angestellt, ob man eine Salicylsäure durch das entsprechende Phenol ersetzen kann. Es mag hier schon erwähnt werden, dass ich auf allen eben skizzirten Wegen Pheno-Naphtoxanthone erhalten habe.

Der zweite Theil meiner Arbeit bezweckte die Darstellung von Oxy-Pheno-Naphtoxanthonen. Um zu derartigen Körpern zu gelangen, boten sich von vornherein zwei Wege:

I. Durch Paarung der Salicylsäure mit Dioxynaphtalinen.

II. Durch Paarung von Naphtolcarbonsäuren mit mehrwerthigen Phenolen.

Durch Anwendung der ersten Methode gelangte ich zu Oxyphenonaphtoxanthonen, welche die Hydroxylgruppe im Naphtalinkern enthielten. In den nach der zweiten Methode dargestellten Oxyphenonaphtoxanthonen befand sich das Hydroxyl im Benzolkerne.

Schliesslich habe ich noch Versuche angestellt, Naphtolcarbonsäuren mit Dioxynaphtalinen zu Oxynaphtoxanthonen zu paaren.

[1]) Ber. d. deut. chem. Ges. XVIII 1983.

[2]) Ber. d. deut. chem. Ges. XXIV 1894.

Experimenteller Theil.

I. Naphtoxanthone.

Bevor ich zur Beschreibung der Naphtoxanthone übergehe, schicke ich kurz die Beschreibung der drei Naphtolcarbonsäuren, welche ich zu meinen Versuchen benutzt habe, voraus.

Dieselben werden nach Schmidt und Burkhard [1]) auf folgende Weise dargestellt:

Die α-Naphtolcarbonsäure erhält man durch Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf absolut trockenes α-Naphtolnatrium und darauf folgendes Erhitzen auf 130°.

Die Reaction verläuft hier in zwei Phasen, wie bei der Darstellung der Salicylsäure aus Phenolnatrium. Zunächst bildet sich naphtylkohlensaures Natron,

$$^{1})\ C_{10}H_7ONa + CO_2 =$$

$$= CO\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown OC_{10}H_7,\end{matrix}$$

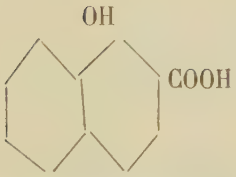
das beim Erhitzen in das Natronsalz der α-Naphtolcarbonsäure umgesetzt wird.

$$II\ CO\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown OC_{10}H_7,\end{matrix} = C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO_2\ Na\end{matrix}$$

Dieser Säure kommt, wie Nietzki [2]) gezeigt hat, folgende Constitution zu:

[1]) Ber. d. deut. chem. Ges. XX 2702.

[2]) Ber. d. deut. chem. Ges. XX 1274.



Die β-Naphtolcarbonsäure wurde in derselben Weise dargestellt, indem man trockenes β-Naphtolnatrium mit überschüssiger flüssiger Kohlensäure 3 Stunden lang auf 130° erhitzt. Diese Säure schmilzt bei 156° — 157°. Neben dieser β-Naphtolcarbonsäure ist noch in letzter Zeit eine zweite Carbonsäure des β-Naphtols in den Handel gebracht worden. Sie entsteht, indem man trockenes β-Naphtolkalium mit überschüssiger flüssiger Kohlensäure sechs Stunden lang auf 180° erhitzt. Sie schmilzt bei 216°.

α-Naphtoxanthon.

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} O \\ CO \end{matrix} C_{10}H_6$$

α.

Dieser Körper entsteht bei der Destillation von α-Naphtolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid.

Die Destillation wurde in folgender Weise ausgeführt: 7 gr. trockene α-Naphtolcarbonsäure wurden mit 10—12 gr. Essigsäureanhydrid aus einer kleinen Retorte destillirt. In der Vorlage sammelte sich zunächst Essigsäure, Anhydrid und Naphtol an. In dem Hals der Retorte blieb das α-Naphtoxanthon neben Naphtol zurück. Das Reactionsproduct wurde mit verdünnter Natronlauge gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Ich erhielt den Körper in weissen, langen, seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche den Schmelzpunkt 240° zeigten und sich in concentrirter Schwefelsäure mit grünlicher Fluorescenz lösten. Dieser Körper

ist vollkommen identisch mit dem α-Naphtoxanthon, welches von Bender[1]) erhalten wurde.

Die Bildung des α-Naphtoxanthons aus α-Naphtolcarbonsäure verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_6\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + \begin{cases}HO\\HOOC\end{cases}C_{10}H_6 =$$

$$C_{10}H_6\begin{cases}O\\CO\end{cases}C_{10}H_6 + CO_2 + 2\,H_2O$$

β-Naphtoxanthon.

$$C_{10}H_6\begin{cases}O\\CO\end{cases}C_{10}H_6$$

In analoger Weise, wie das α-Naphtoxanthon, wurde aus β-Naphtolcarbonsäure (vom Schmelzpunkt 156°) ein β-Naphtoxanthon erhalten.

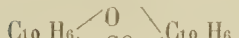
Das Reactionsproduct kann nach der Entfernung des β-Naphtols mit Natronlauge aus Alkohol umkrystallisirt werden. Da man aber hierzu wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung grosse Mengen dieses Lösungsmittels anwenden muss, so empfiehlt es sich, zum Umkrystallisiren Benzol anzuwenden. Das β-Naphtoxanthon krystallisirt in fast weissen Nadeln, besitzt den Schmelzpunkt 194° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz. Es ist identisch mit dem β-Naphtoxanthon, welches von Bender[2]) durch Erhitzen von Diäthyl-β-Naphtylorthocarbonat erhalten worden ist. Die Bildung des β-Naphtoxanthons aus β-Naphtolcarbonsäure, verläuft ähnlich, wie beim α-Naphtoxanthon.

---

[1]) Ber. d. deut. chem. Ges. XIX 2266.

[2]) Ber. d. deut. chem. Ges. XIX 2267.

γ-Naphtoxanthon.



Ein neues Naphtoxanthon habe ich erhalten, indem ich die β-Naphtolcarbonsäure (von Schmelzpunkt 216°) mit Essigsäureanhydrid destillirte.

Die Operation wurde in der vorher beschriebenen Weise ausgeführt.

Das Destillat habe ich zur Entfernung des β-Naphtols mit Natronlauge behandelt. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Eisessig, in welchem das Naphtoxanthon in der Wärme leicht, in der Kälte wenig löslich ist.

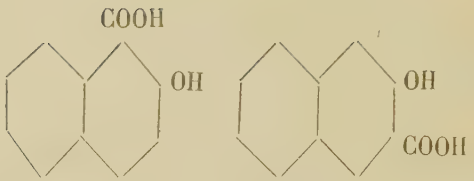
Dieses Naphtoxanthon krystallisirt in gelben, glänzenden Nadeln und besitzt den Schmelzpunkt 241°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbbrauner Farbe ohne Fluorescenz auf. Seine Analyse spricht für die Formel eines Naphtoxanthons $C_{21} H_{12} O_2$.

0,1600 gr. Substanz gaben
0,4964 gr. CO_2 und 0,0635 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{21} H_{12} O_2$	Gefunden
C 85,13 %	84,62 %
H 4,05 %	4,34 %

Das gebildete Naphtoxanthon aus β-Naphtolcarbonsäure (vom Schmelzpunkt 216°) kann als γ-Naphtoxanthons bezeichnet werden.

Die Bildung des γ-Naphtoxanthons aus der Naphtolcarbonsäure (vom Schmelzpunkt 216°) spricht dafür, dass die β-Naphtolcarbonsäure ebenfalls als eine Naphtosalicylsäure anzusehen ist. Die beiden vom β-Naphtol theoretisch sich ableitenden Salicylsäuren,



wären nun bekannt.

Da die erstere Formel von Rabe [1]) für die bei 157 ° schmelzende Säure in Anspruch genommen worden ist, so bleibt für die in Rede stehende Säure nur die Formel II übrig.

Pheno-Naphtoxanthone.

Graebe und Feer[2]) haben gezeigt, dass die Aether der Salicylsäure mit α- und β-Naphtol beim Erhitzen in die entsprechenden Xanthonderivate übergehen. Die Reaction verläuft genau, wie es Seifert[3]) bei Phenylsalicylat angegeben hat.

Um ebenfalls zu Pheno-Naphtoxanthonen durch Erweiterung der Perkin'schen Darstellungsweise zu gelangen, habe ich, wie oben schon angedeutet, die Paarung der Salicylsäure mit der Naphtolcarbonsäure, sowie mit den Naphtolen vorgenommen.

Pheno-α-Naphtoxanthon.

$$C_6H_4\begin{cases} O\alpha \\ CO\beta \end{cases}C_{10}H_6$$

Darstellung aus α-Naphtolcarbonsäure und Salicylsäure.

Ein Gemisch von 5 gr. α-Naphtolcarbonsäure und 5 gr. Salicylsäure habe ich mit 10 gr. Essigsäureanhydrid

---

[1]) Ber. d. deut. chem. Ges. XXII 392.

[2]) Ber. d. deut. chem. Ges. XIX 2608.

[3]) Journ. pract. Chem. XXXI 478.

aus einer kleinen Retorte langsam destillirt. Das erhaltene Destillat liess sich auf dieselbe Weise, wie die Naphtoxanthone von dem Naphtol reinigen. Es mag hier hervorgehoben werden, dass die Paarung der Salicylsäure und der α-Naphtolcarbonsäure ziemlich glatt erfolgt; den Hauptbestandtheil des in Alkali unlöslichen Destillates bildet das Pheno-α-Naphtoxanthon, daneben entsteht nur wenig Naphtoxanthon und Xanthon. Das Pheno-α-Naphtoxanthon ist in heissem Alkohol bedeutend leichter löslich als das α-Naphtoxanthon und in kaltem Alkohol schwerer löslich als das Xanthon. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol lässt es sich also von den gleichzeitig entstandenen Xanthonen trennen.

Es krystallisirt in gelblichen Nadeln, die bei 155° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv grüner Fluorescenz lösen.

Diesen Eigenschaften nach muss es als identisch mit demjenigen Pheno-α-Naphtoxanthon angesprochen werden, welches Græbe und Feer [1]) aus Salicylsäure-α-Naphtoläther erhalten haben.

Darstellung aus Salicylsäure und α-Naphtol.

Da vor Kurzem Kostanecki und Nessler gezeigt haben, dass bei der Paarung zweier Salicylsäuren eine derselben durch das entsprechende Phenol ersetzt werden kann, so habe ich die Darstellungsweise des Pheno-α-Naphtoxanthons aus Salicylsäure und α-Naphtol vorgenommen. Der angestellte Versuch ergab, dass in der That die Salicylsäure mit α-Naphtol unter Einwirkung von Essigsäureanhydrid zu einem Pheno-α-Naphtoxanthon zusammentritt. Wie zu erwarten war, erwies sich dieses Pheno-Naphtoxanthon als identisch mit dem oben beschriebenen.

[1]) Ber. d. deut. chem. Ges. XIX 2608.

Darstellung aus α-Naphtolcarbonsäure und Phenol.

Während die Ersetzung der α-Naphtolcarbonsäure durch das α-Naphtol ohne Nachtheil für die Ausbeute vorgenommen werden kann, erhält man nur sehr wenig Pheno-α-Naphtoxanthon bei der Paarung der α-Naphtolcarbonsäure mit dem gewöhnlichen Phenol. Ich konnte aber das Pheno-α-Naphtoxanthon durch den Schmelzpunkt und die charakteristische Fluorescenz in Schwefelsäurelösung bestimmt nachweisen. Dieser Versuch zeigt, dass die Bildung von Xanthonen ganz allgemein durch die Gleichung

$$R\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + OH\,R^1 =$$

$$R\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}R^1 + 2H_2O$$

wiedergegeben werden kann.

Pheno-β-Naphtoxanthon.

$$C_6H_9\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}C_{10}H_6$$

I. Darstellung aus β-Naphtolcarbonsäure (vom Schmelzpunkt 156°) und Salicylsäure.

Beim Einhalten der Bedingungen, welche bei der Darstellung des Pheno-α-Naphtoxanthons oben beschrieben wurden, erhält man durch Destillation der β-Naphtolcarbonsäure (vom Schmelzpunkt 156°) mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid das Pheno-β-Naphtoxanthon. Dasselbe ist in Alkohol leichter löslich, als das in geringer Menge daneben entstehende β-Naphtoxanthon und schwerer löslich, als das Xanthon. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren lässt es sich

leicht in völliger Reinheit erhalten. Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0,2774 gr. Substanz gab:

0,8384 gr. CO_2 und 0,070 gr. H_2O

	Berechnet für $C_{17}H_{10}O_2$	Gefunden
C	82,92 %	83,11 %
H	4,07 %	4,29 %

Dieses Pheno-β-Naphtoxanthon krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 140° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grünlicher Fluorescenz auf. Diesen Eigenschaften nach muss es also als identisch mit demjenigen Pheno-β-Naphtoxanthon erklärt werden, welches Graebe und Feer[1]) durch Erhitzen des Salicylsäure-β-Naphtyläthers erhalten haben.

II. Darstellung aus Salicylsäure und β-Naphtol.

Auch bei der Darstellung dieses Pheno-Naphtoxanthons lässt sich die β-Naphtolcarbonsäure ohne Nachtheil durch das β-Naphtol ersetzen. Man erhält schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol das Product rein, da hier nebenbei nur das Xanthon entsteht und die Trennung von dem bei der ersten Darstellungsweise entstehenden β-Naphtoxanthon nicht vorgenommen zu werden braucht. Der Schmelzpunkt und die Fluorescenz der Schwefelsäurelösung boten genügende Anhaltspunkte, um die Identität der Verbindung festzustellen.

Es sei hier noch erwähnt, dass ich die Destillation der β-Naphtolcarbonsäure (vom Schmelzpunkt 216°) mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid ausgeführt habe.

Meine Vermuthung, ein neues Pheno-Naphtoxanthon zu erhalten, hat sich aber nicht bestätigt. Das erhaltene

[1]) Ber. d. deut. chem. Ges. XIX 2408.

Pheno-Naphtoxanthon, von dem nebenbei erwähnt, bei der Paarung der angeführten Säuren nur wenig entsteht, zeigte denselben Schmelzpunkt 140°, wie das oben beschriebene Pheno-β-Naphtoxanthon. Offenbar muss hierbei die Salicylsäure an derselben Stelle des Naphtalinkernes, wie beim β-Naphtol und der β-Naphtolcarbonsäure (vom Schmelzpunkt 156°) eingreifen. Die beiden β-Naphtolcarbonsäuren spalten bei der Paarung die Carboxylgruppe ab, und es gelangt nur das gebildete β-Naphtol zur Reaction. Die Analyse ergab folgende Werthe:

0,2170 gr. Substanz gaben:

0,8176 gr. Co_2 und 0,1110 gr. H_2O

	Berechnet für $C_{17} H_{10} O_2$	Gefunden
C	82,92 %	82,62 %
H	4,07 %	4,53 %

II. Theil.

Oxy-Pheno-Naphtoxanthone.

Nachdem v. Kostanecki [1]) in seinen Arbeiten über das Gentisin eine Substanz gefunden hat, welche sich als ein Trioxyxanthon characterisirt und eine Reihe von Eigenschaften mit einigen in der Natur vorkommenden gelben Farbstoffen theilt, war es wünschenswerth, nach einer Darstellungsweise neuer Oxyxanthone zu suchen, um diese so interessante Körperklasse näher kennen zu lernen.

v. Kostanecki und Nessler [2]) haben die Beobachtung gemacht, dass sowohl die Orsellinsäure als auch die Para-orsellinsäure beim Destilliren mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid dasselbe Oxymethylxanthon liefern. Dieses Oxymethylxanthon erwies sich als identisch mit dem von Michael [3]) beschriebenen Salicylorcinäther. Die Reaction konnte nur so erklärt werden, dass die Carboxylgruppe bei der Carbonsäure abgespalten und das gebildete Orcin mit der Salicylsäure zu Oxymethylxanthon condensirt wurde.

Ein mit Orcin ausgeführter Versuch bestätigte diese Annahme. Die Bildung des von Michael beschriebenen Oxymethylxanthons war leicht nachzuweisen, dasselbe besass ebenfalls den Schmelzpunkt 140° und lieferte das characteristische, schwer lösliche gelbe Natriumsalz.

Die Beobachtung von v. Kostanecki und Nessler, dass bei der Paarung der Salicylsäure mit Oxysalicylsäuren die

[1]) Ber. d. Ak. d. Wissen. in Wien, Bd. C. Abth. II. 1891.
[2]) Ber. d. deut. chem. Ges. XXIV 1894, 3961.
[3]) Amer. chem. Journ. V 35.

letzteren durch die entsprechenden Phenole ersetzt werden können, erleichtert die Synthese von Hydroxylabkömmlingen der Xanthone in hohem Grade. Da nämlich viele Oxysalicylsäuren nur schwer zugänglich, respective unbekannt sind, so ist es sehr vortheilhaft, dass man ihre Darstellung vermeiden und die Salicylsäure mit den mehrwerthigen Phenolen paaren kann.

Ich habe nun Versuche angestellt, ob die Salicylsäure auch mit den Dioxynaphtalinen zu Oxy-Pheno-Naphtoxanthonen zusammentreten kann.

Zu meinen Versuchen habe ich das Dioxynaphtalin 2.7 von Ebert und Merz und das 1.5 Dioxynaphtalin von Ewer und Pick benutzt.

Destillation der Salicylsäure mit 2.7 Dioxynaphtalin.

5 gr. Salicylsäure und 5 gr. Dioxynaphtalin (2.7) wurden mit 10 gr. Essigsäureanhydrid in einer kleinen Retorte längere Zeit erhitzt. Nach dem Abdestilliren der Essigsäure und des Anhydrids ging zunächst Naphtalindiacetat über, welches sorgfältig entfernt wurde. Zuletzt sammelten sich im Halse der Retorte gelbe Krystalle, die zum grössten Theil in heisser Natronlauge löslich waren. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schied sich ein prachtvoll krystallisirendes goldgelbes Natronsalz ab, das in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt wurde. Der erhaltene flockige, weisse Niederschlag krystallisirte aus verdünntem Alkohol in schwach gefärbten breiten Prismen, welche bei 290° schmolzen. In conzentrirter Schwefelsäure löste sich die Verbindung mit gelber Farbe und schwach grünlicher Fluorescenz.

Beizen werden von ihr nicht angefärbt.

Ihr Natronsalz ist schwer löslich und krystallisirt in goldglänzenden Nadeln; bei längerem Liegen wird es aber durch die Kohlensäure der Luft zersetzt.

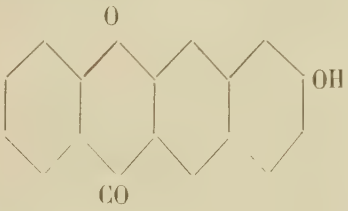
Die Analyse spricht für das Vorliegen eines Oxyphenonaphtoxanthons.

0,1774 gr. Substanz gaben:
0,5051 gr. CO_2 und 0,0630 gr. H_2O.

	Berechnet für	Gefunden
$C_6 H_4 \langle {O \atop CO} \rangle C_{10} H_5 (OH)$		
C	77,86 %	77,65 %
H	3,82 %	3,95 %

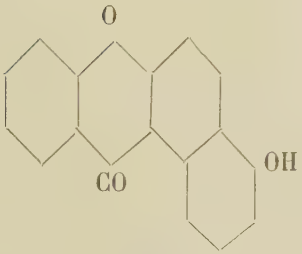
Da die Salicylsäure an zwei Stellen in das 2.7 Dioxynaphtalin eingreifen kann,

I.



und

II.



so muss durch weitere Versuche festgestellt werden, welche Formel der von mir dargestellten Verbindung entspricht.

Acetyloxynaphtophenoxanthon.

$$CH_3\ CO.O.C_{10}\ H_5\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6\ H_4$$

0,2 gr. des erhaltenen Oxynaphtophenoxanthons wurden in einem kleinen Kölbchen mit Essigsäureanhydrid und entsprechender Menge entwässerten Natriumacetats bis zum Kochen erhitzt. Nach Zusatz von Wasser schied sich die Acetylverbindung des Oxy-Naphtophenoxanthons aus. Abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man die Verbindung in weissen, langen Nadeln, die bei 206° schmelzen. Die Verbrennung ergab folgende Werthe:

0,2148 gr. Substanz gaben:
0,5900 gr. CO_2 und 0,0822 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{19}\ H_{12}\ O_4$	Gefunden
C = 75,00 %	74,91 %
H = 3,94 %	4,25 %

Destillation der Salicylsäure mit 1.5 Dioxynaphtalin.

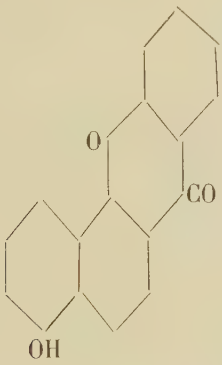
Ein zweites Oxynaphtophenoxanthon wurde in ganz derselben Weise aus Salicylsäure und 1.5 Dioxynaphtalin bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid erhalten.

Das Destillat gab an Natronlauge einen Körper ab, der aus verdünntem Alkohol in gelben langen Nadeln krystallisirte. Derselbe hatte den Schmelzpunkt 270°, löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und schwach grünlicher Fluorescenz auf. Gegen Beizen verhielt er sich, so wie sein Isomeres, indifferent. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

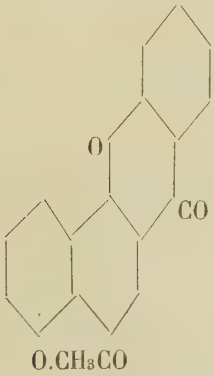
0,1792 gr. Substanz gaben:
0,5066 gr. CO_2 und 0,0654 gr. H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$(OH)\ C_6H_5 \langle {O \atop CO} \rangle C_6H_4$	
C = 77,86 %	77,11 %
H = 3,82 %	4,05 %

Theoretisch ist nur ein Oxynaphtophenoxanthon aus Salicylsäure und 1.5 Dioxynaphtalin möglich, es kann ihm nur die folgende Formel zukommen.



Acetyloxynaphtophenoxanthon.



In der üblichen Weise acetylirt, liefert das Oxynaphtophenoxanthon eine Acetylverbindung, welche aus Alkohol in weissen, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 216° krystallisirt. Die Verbrennung ergab folgende Werthe.

0,1774 gr. Substanz ergab:
0,4787 gr. — CO_2 und 0,0651 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{12}O_4$	Gefunden
C 75,00 %	74,86 %
H 3,94 %	4,19 %

Darstellung des Oxy-Pheno-Naphtoxanthons aus α-Naphtolcarbonsäure und Resorcin.

Die oben beschriebenen Oxyphenonaphtoxanthone enthalten ihrer Synthese nach die Hydroxylgruppe im Naphtalinkerne. Es war nun von Interesse, auch solche Oxyphenonaphtoxanthone kennen zu lernen, welche die Hydroxylgruppe im Benzolkerne besitzen. Um zu solchen Verbindungen zu gelangen, habe ich die Naphtolcarbonsäuren mit den mehrwerthigen Phenolen zu paaren versucht. Die Vorversuche mit den Dioxybenzolen ergaben, dass das Resorcin die besten Ausbeuten liefert. Ich konnte nun feststellen, dass alle drei Naphtolcarbonsäuren bei der Destillation mit Resorcin und Essigsäureanhydrid Oxyphenonaphtoxanthone liefern.

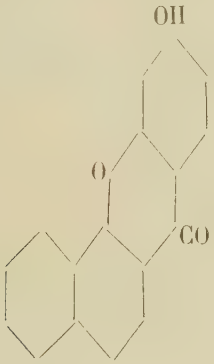
Ich erhielt immer beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Reactionsproduktes beim Zusatz von Natronlauge unlösliche, intensiv gelbe Natronsalze.

Da bei der Paarung der Salicylsäure mit Resorcin ein (α) Oxyxanthon erhalten wird, welches ein ganz analoges Natronsalz liefert, so kann man mit der grössten Wahrscheinlichkeit denselben Reactionsverlauf bei der Paarung

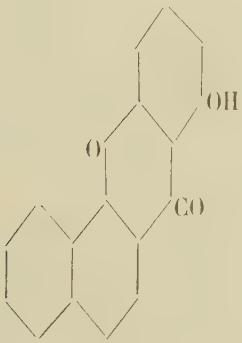
der Naphtolcarbonsäuren mit Resorcin annehmen. Die Isolirung der Oxyphenonaphtoxanthone bietet aber Schwierigkeiten, weil die Natronsalze in kochendem Wasser vollständig unlöslich sind; man muss desshalb die Trennung der Oxyphenonaphtoxanthone von den gleichzeitig entstehenden Naphtoxanthonen durch Krystallisation aus Alkohol vornehmen. Ich habe nur dasjenige Oxyphenonaphtoxanthon, welches durch Destillation der α-Naphtolcarbonsäure mit Resorcin entsteht, analysirt.

Da die α-Naphtolcarbonsäure an zwei Stellen des Resorcins eintreten kann,

I.



II.



so muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, zu zeigen,

welche dieser Formeln der von mir dargestellten Verbindung entspricht.

Ein Gemisch von 5 gr. α-Naphtolcarbonsäure und 5 gr. Resorcin wurde mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid in einer Retorte erhitzt und alsdann der Destillation unterworfen. Das erhaltene Destillat löste sich in heissem Alkohol zum Theil auf und gab auf Zusatz von Natronlauge einen gelben Niederschlag, der abfiltrirt, mit Salzsäure zersetzt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Ich erhielt gelbe Nadeln, die bei 162° schmolzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

0,3210 gr. Substanz gab:

0,9133 gr. CO_2 und 0,1171 gr. H_2O.

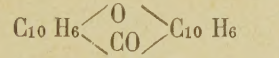
	Berechnet für	Gefunden
	$(OH)\ C_6\ H_3 \langle {O \atop CO} \rangle C_{10}\ H_6$	
C	77,86 %	77,57 %
H	13,82 %	4,05 %

Zum Schlusse will ich noch erwähnen, dass die Naphtolcarbonsäuren auch mit den Dioxynaphtalinen sich paaren lassen. Es entstehen hierbei Verbindungen, welche in heissem Wasser völlig unlösliche Natronsalze liefern. Diese Thatsache genügt, um die Entstehung von Oxynaphtoxanthonen als sehr wahrscheinlich hinzustellen. Die schwierige Reinigung und der Mangel an Ausgangsmaterial erlaubten mir nicht, diese Verbindungen näher zu untersuchen.

Zusammenstellung der Resultate vorliegender Arbeit.

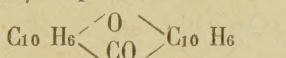
a. Naphtoxanthone.

α-Naphtoxanthon



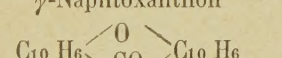
entsteht 1) bei der Destillation von α-Naphtolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid und 2) nach Bender [1]) beim Erhitzen des Aethyl-α-Naphtylcarbonats. Es besitzt den Schmelzpunkt 240° und löst sich in konzentrirter Schwefelsäure mit grünlicher Fluorescenz auf.

β-Naphtoxanthon



ensteht 1) bei der Destillation von β-Naphtolcarbonsäure (vom Schmelzpunkt 156°) mit Essigsäureanhydrid und 2) nach Bender [1]) durch Erhitzen des Aethyl-β-Naphtylcarbonats. Es besitzt den Schmelzpunkt 194° und löst sich in konzentrirter Schwefelsäure mit grünlicher Fluorescenz auf.

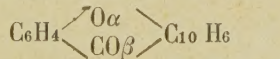
γ-Naphtoxanthon



Entsteht bei der Destillation von β-Naphtolcarbonsäure (vom Schmelzpunkt 216°) und Essigsäureanhydrid, besitzt den Schmelzpunkt 241° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Fluorescenz auf.

b. Phenonaphtoxanthone.

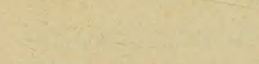
Pheno-α-Naphtoxanthon



[1]) Ber. d. deut. chem. Ges. XIX 2266 und 2267.

entsteht: 1) aus α-Naphtolcarbonsäure und Salicylsäure; 2) aus α-Naphtol und Salicylsäure; 3) aus α-Naphtolcarbonsäure mit Phenol und 4) nach Græbe und Feer[1]) aus Salicylsäure-α-Naphtoläther. Es hat den Schmelzpunkt 155° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv grüner Fluorescenz.

Pheno-β-Naphtoxanthon.



Entsteht 1) bei der Paarung der β-Naphtolcarbonsäure (vom Schmelzpunkt 156°) mit Salicyläure; 2) aus β-Naphtol und Salicylsäure; 3) aus β-Naphtolcarbonsäure (vom Schmelzpunkt 216°) und Salicylsäure und 4) aus Salicylsäure-β-Naphtoläther (Græbe und Feer[2]). Es schmilzt bei 140° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grünlicher Fluorescenz auf.

c. Oxy-Pheno-Naphtoxanthone.

Die Oxy-Pheno-Naphtoxanthone entstehen:

I. Bei der Destillation von Salicylsäure mit Dioxynaphtalinen und Essigsäureanhydrid. 1) Das Oxyphenonaphtoxanthon aus 2.7 Dioxynaphtalin schmilzt bei 290°, seine Acetylverbindung bei 206°. 2) Das Oxy-Phenoxanthon aus 1.5 Dioxynaphtalin schmilzt bei 270°, seine Acetylverbindung bei 216°.

II. Bei der Destillation der Naphtolcarbonsäuren mit Dioxybenzolen. Das bei der Paarung der α-Naphtolcarbonsäure mit Resorcin erhaltene Oxy-Pheno-Naphtoxanthon schmilzt bei 162°.

d. Oxy-Naphtoxanthone

scheinen aller Wahrscheinlichkeit nach bei der Paarung der Naphtolcarbonsäuren mit Dioxynaphtalinen zu entstehen.

[1]) Ber. d. deut. chem. Ges. XIX 2607.

[2]) Ber. d. deut. chem. Ges. XIX 2608.